



Tézisfüzet

**IPARI TEVÉKENYSÉG ÁLTAL BEFOLYÁSOLT ÉPÍTŐANYAG ÉS
PADLÁSPOR MINTÁK KÖRNYEZETGEOKÉMIAI ÉS
RADIOMETRIAI VIZSGÁLATA MAGYARORSZÁGON**

benyújtva az

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Környezettudományi Doktori Iskolájának Környezeti Földtudomány Programjához

Szerző:

Völgyesi Péter

Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium, Közöttani és Geokémiai Tanszék,

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Témavezető:

Szabó Csaba, Ph.D.

Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium, Közöttani és Geokémiai Tanszék,

Eötvös Loránd Tudományegyetem

A Környezettudományi Doktori Iskola vezetője: Prof. Jánosi Imre

A Környezeti Földtudomány Program vezetője: Szabó Csaba, Ph.D.

**Budapest
2015**

1. Bevezetés és célkitűzések

Hazánkban a második világháborút követően az ország számos területén működő ipari tevékenység (pl. Ajka, Dunaújváros, Komló, Ózd, Miskolc, Salgótarján; Gajzágó, 1962; Kozma, 1996) nagy mennyiségű szennyezőanyagot és mellékterméket is produkált. Számos település szorosan az iparral együtt fejlődött, így nem különültek el a lakott és ipari területek. Az ipari termelés során létrejött szennyezőanyagok és melléktermékek bekerültek az életterünkbe, növelve ezzel a környezeti és egészségügyi problémák kialakulásának kockázatát. Ez elsősorban a toxikus elemek mobilizációja (pl. porokhoz hozzátapadva; Duong and Lee, 2009; Gosar et al., 2006) és a melléktermékek (pl. az átlagosnál nagyobb radioaktivitású salak- és pernyetartalmú építőanyagok; Manolopoulou and Papastefanou, 1992; Somlai et al., 2006) építőanyagként történő felhasználása során következhet be. Doktori kutatásom célja annak kiderítése, hogy a múltbéli ipari tevékenység jelenleg is hatással van-e beltéri környezetünkre, továbbá a komoly jövő előtt álló urbán geokémiai módszerek (Lyons and Harmon, 2012) jelentőségére kívánom felhívni a figyelmet.

A kutatásnak 3 fő célkitűzése van:

1. a főként erőművi melléktermékeket tartalmazó magyarországi építőanyagok radioaktív elem tartalmának meghatározása és minősítése,
2. egy olyan gamma spektrometriai mérőrendszer kifejlesztése, amellyel a rádium pontos és gyors mérése a 186 keV-os csúcs alapján igazolható,
3. a padláspor módszer bemutatása a toxikus elemek (As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb és Zn) geokémiai viselkedésének tanulmányozására egy, számos potenciális szennyező forrással rendelkező magyarországi ipari területen (Ajka).

2. Vizsgált terület és mintavétel

A 2009 és 2013 közötti időszakban 29 építőanyag mintavételére került sor, amelyek a Közép-magyarországi régió 8 településéről (Budapest, Dunaharaszti, Gödöllő, Kecskemét, Kiskunhalas, Kistarcsa, Süllyap, Százhalombatta) és Ajkáról származnak. A gyűjtött építőanyag minták típus szerint téglákra ($n=2$), panel betonra ($n=2$), erőművi salakra ($n=15$), salakbetonra ($n=3$), pernyetartalmú gázszilikátokra ($n=6$) és pernye mentes gázszilikátra ($n=1$) oszthatók. Az építőanyagok és házak vizsgálatát lakossági felkérésre végeztük el, ami jól mutatja, hogy egyre inkább a köztudatba kerül a salak- és pernyetartalmú építőanyagok potenciális kockázatának ismerete. Az erőművi salakot legtöbbször térkitöltő anyagként használták, a többi építőanyaghoz képest kisebb mennyiségben.

A részletes urbán geokémiai vizsgálat helyszínéként a jelentős ipari múlttal rendelkező Ajkát választottuk, mivel itt potenciális szennyező forrásként jelen van a szénbányászat, a szénérmű, az alumínium ipar és az ezekhez kapcsolódó számos meddőhányó, zagylarakó és iszaptározó. 2011 nyarán 27 Ajkán és környékén található, 30 évnél idősebb házból gyűjtöttünk padláspor mintát. Mivel a padlás egy viszonylag háborítatlan közeg, ezért az ott leülepedő port képes megőrizni, így az alkalmassá válik az ipari szennyezések vizsgálatára. A minta reprezentativitását befolyásoló hatások elkerülése érdekében a padlás bejáratától legtávolabbi és legmagasabb ponton végeztük a mintavételt. A mintavételi adatokat egy, külön ehhez a mintázási módszerhez szerkesztett mintavételi jegyzőkönyvbe jegyeztük fel.

3. Módszerek

1. A vizsgált házakban helyszíni mérésként gamma dózisteljesítmény méréseket végeztünk. A laboratóriumi munka részeként az építőanyagok ^{226}Ra -, ^{232}Th -, és ^{40}K -tartalmát határoztuk meg az ELTE Atomfizikai Tanszékén. Ezt követően sor került a mért értékek hasonló tanulmányokkal való összevetésére, az építőanyagok nemzetközi indexekkel (Ra_{eq} and I) történő minősítésére és – a nagy mennyiségben felhasznált építőanyagok esetében – a dózisbecslésre.

2. Az ELTE-n végzett méréseink során igény mutatkozott egy mérőrendszer kifejlesztésére, amely alkalmas az $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ izotóp arány és az uránsor radionuklidjai közti szekuláris egyensúly vizsgálatára és salak minták segítségével ($n=9$) lehetővé teszi a rádium pontos és gyors meghatározását a 186 keV-os csúcs alapján. Ennek biztosításához egy kis háttérű kamra és radon-zárt HDPE (nagy sűrűségű polietilén) mintatartó tesztelésére és a közeli, kiterjedt geometrián érvényes teljes-energiás abszolút hatásfok számítására van szükség. A szükséges kísérleti feltételeket a Magyar Tudományos Akadémia, Energiatudományi Kutatóközpontjának Nukleáris és Radiográfiai Laboratóriumával kialakított együttműködés biztosította.

3. A toxikus elemek közül az As, Cd, Cu, Ni, Pb és Zn koncentrációjának meghatározása ICP-OES (induktív csatolású plazma-optikai emissziós spektrometria), a Hg meghatározása AAS (atom abszorpciós spektrometria) műszerekkel történt. Az eredmények referencia adatokhoz történő viszonyítása után, azok statisztikai kiértékelése következett a Tukey-féle (1977) leíró statisztika, heterogenitás teszt, térbeli eloszlás és korreláció analízis alapján. A területi eloszlás értékelésére elemkoncentráció csoportokat határoztam meg és ábrázoltam térképen, hogy a kontaminált padlásport ipari szennyező forrásokhoz lehessen kötni. A térbeli folyamatok részletesebb vizsgálatához izovonalas térképeket (Triangular Irregular Network interpoláció; Guibas and Stolfi, 1985) használtam. A mért paraméterek közötti összefüggések felderítésére meghatároztam azok Pearson-féle korrelációs együtthatóit (Pearson, 1896).

4. Tézisek

1. Hozzájárultam egy gamma-spektrometriai mérőrendszer kifejlesztéséhez, amely alkalmas a ^{226}Ra pontos és gyors meghatározására. Az alkalmazott HDPE mintatartó tesztje alapján több, mint 95%-os valószínűséggel állítható, hogy a radon-szökés mértéke kisebb, mint a radon bomlási állandójának 2%-a, vagyis elhanyagolható. A számított hatásfok és a kontrol mérés hatásfoka közti különbség kisebb, mint 5%-nak adódott (Kis et al., 2013). A mérőrendszerrel sikerült igazolnom az uránizotópok természetes aktivitás arányát (súlyozott átlag: 0.0466 ± 0.0030) és az ^{238}U és ^{226}Ra közötti szekuláris egyensúly meglétét (a $^{234\text{m}}\text{Pa}$ 1001 keV-os csúcsának és a radon leányelemek ^{214}Pb and ^{214}Bi csúcsainak összehasonlítása alapján) salakmintákban. Így azt a következtetést vontam le, hogy a 186 keV-os csúcs alkalmas a rádium aktivitás koncentrációjának pontos mérésére, amely során nincs szükség radont záró mintatartóra és a ~30 napos várakozási időre (Völgyesi et al., 2014a).

2. Elvégeztem 29 építőanyag minta minősítését, amelyek a Közép-magyarországi régióból és Ajkáról származnak. Ezek közül 7 kockázatos mintát (6 salak és 1 salakbeton minta) azonosítottam megnövekedett rádium ekvivalens és aktivitás koncentráció index, valamint dózis értékek alapján. A salakok rádium aktivitás koncentrációja ($780 \pm 975 \text{ Bq kg}^{-1}$) a legtöbb mintában lényegesen nagyobb, mint a többi építőanyag mintában mért értékek és a világátlag, amelyek közül kiemelkedik az Ajkáról származó salakok csoportja ($1571 \pm 1092 \text{ Bq kg}^{-1}$). A minták ^{232}Th és ^{40}K tartalma a nemzetközi átlagos értékekkel egyezik meg, néhány kiugró eredménytől eltekintve (pl. a téglák nagy ^{40}K aktivitás-koncentrációja) (Szabó et al., 2013; Völgyesi et al., 2014a). Az in situ gamma dózisteljesítmény mérések igazolták ezeket a megállapításokat. Eredményeim felhívják a figyelmet olyan Közép-magyarországi régióban található épületek vizsgálatának szükségességére, amelyekhez salak-tartalmú építőanyagot használtak.

3. A padlásport mint új mintavételi közeget elsőként alkalmaztam annak tanulmányozására, hogy a potenciális ipari szennyező források hogyan kapcsolódnak a toxikus elemek térbeli eloszlásához és viselkedéséhez egy magyarországi ipari területen. A természetes geokémiai háttérhez viszonyított dúsítási tényezők ($\text{Pb} \gg \text{Zn} > \text{Hg} > \text{Cu} = \text{Cd} > \text{As} > \text{Ni}$) alapján megállapítottam, hogy a vizsgált porok leginkább higannyal, ólommal és cinkkel szennyezettek. A szennyezettségi határértékeket figyelembe véve a legjelentősebb kontaminációt az As, Cd, Hg és Pb, valamint

néhány mintában a Zn esetében tapasztaltam. A Ni és a Cu kapcsán nem mutatható ki jelentős szennyezés, az értékek kisebbek, mint a szennyezettségi határérték (Völgyesi et al., 2014b).

4. Kimutattam a toxikus elemek térbeli eloszlásának vizsgálatával a szénbányászat (As és Zn eloszlás), a szénerőmű (Hg eloszlás), az erőművi meddőhányó (As eloszlás) és a közlekedés (Pb és Cu eloszlás) ajkai padlás porokra gyakorolt hatását. Demonstráltam, hogy a padlášporokban található As, Hg, Pb és Cu multi-modális eloszlást mutatnak, és olyan területeket jelölnek ki potenciális forrásul, amelyeket az antropogén hatások egyértelműen befolyásoltak. A kadmium és cink esetében extrém kiugró értékekkel rendelkező uni-modális eloszlást kaptam, amely arra utal, hogy antropogén (pont)források határozzák meg ezen elemek geokémiai eloszlását. A nikkel kis változékonysággal és egy kiugró értékkel jellemezhető, továbbá térbeli eloszlását semmilyen prominens forrás nem befolyásolja. Emellett rámutattam az As, Pb és Cu eloszlás vizsgálatával a statisztikai és térbeli vizsgálatok együttes használatának fontosságára (Völgyesi et al., 2014b).

5. Megvizsgáltam a padlášpor és talaj közötti kapcsolatot a toxikus elemek vonatkozásában és megállapítottam, hogy a padlášpor egy érzékeny mintavételi közeg, amely alkalmasabb az ipari szennyező források hatásának kimutatására, mint a talaj. A toxikus elemek koncentrációja és a házak életkora közötti korreláció hiánya alapján a padlášpor inkább térbeli, mint időbeli folyamatok vizsgálatára használható Ajkán. Továbbá megfigyeltem, hogy az As, Hg és Pb eloszlások esetében hasonló térbeli mintázat alakult ki, annak ellenére, hogy a talajok átlagos koncentráció tartománya kisebb, mint a padlášporoké. A talajok esetében megfigyelt több bi- és multi-modális hisztogram arra utal, hogy a talaj komplexebb környezeti közeg, amelyet számos, nehezen elkülöníthető természetes és mesterséges folyamat befolyásol (Zacháry, et al., benyújtott; Völgyesi et al., 2014b).

6. Megállapítottam az Pb-Zn-Cd-Ni-Cu toxikus elemek csoportjának közös korrelációs tényezői ($r=0.53-0.88$) alapján, hogy ezek az elemek közös ipari tevékenységhez kötődő forrás jelenlétére utalnak. A korreláció a Pb-Cd-Zn elemek között még erősebbnek adódott ($r>0.75$). A nikkel és a réz vassal való parciális korrelációja azt sejteti, hogy ezeknek az elemeknek (Ni-Cu) az összetartozásában a vas-oxihidroxidok játszanak döntő szerepet, vagyis korrelációjuk a vashoz való kötődésük következménye. A higany és az arzén nem mutatott figyelemre méltó korrelációt a többi vizsgált szennyező elemmel, amely nyilvánvalóvá teszi, hogy ezen elemek eredete és geokémiája különbözik a többi elemétől. A vas és arzén korrelációi közti összefüggés a talajban

és a padlászorban a por arzén-tartalmának talaj eredetére utal, amit megerősít az arzén azonos térbeli eloszlása mindkét közegben. A padlászor mintákban megfigyelt gyenge korreláció az ólom és a vas között jelzi az ólom közlekedéshez köthető eredetét (Zacháry, et al., benyújtott; Völgyesi et al., 2014b).

5. Fontosabb publikációk

Szabó, Zs., **Völgyesi, P.**, Nagy, H. É., Szabó, Cs., Kis, Z. Csorba, O. (2013) Radioactivity of natural and artificial building materials – a comparative study. *Journal of Environmental Radioactivity*, 118, 64-74.

IF: 3.571

Kis, Z., **Völgyesi, P.**, Szabó, Zs., (2013) DÖME – revitalizing a low-background counting chamber and developing a radon-tight sample holder for gamma-ray spectroscopy measurements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298, 2029-2035.

IF: 1.415

Völgyesi, P., Kis, Z., Szabó, Zs., Szabó, Cs. (2014a) Using the 186 keV peak for ^{226}Ra activity concentration determination in Hungarian coal slag samples by gamma-ray spectroscopy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 302, 375-383.

IF: 1.034

Völgyesi, P., Jordan, G., Zacháry, D., Szabó, Cs., Bartha, A., Matschullat, J. (2014b) Attic dust reflects long-term airborne contamination of an industrial area: A case study from Ajka, Hungary. *Applied Geochemistry*, 46, 19-29.

IF: 2.268

Zacháry, D., Jordan, G., *Völgyesi, P.*, Bartha, A., Szabó, Cs. (*benyújtva*) Urban geochemical mapping for spatial risk assessment of multisource potentially toxic elements - a case study in city of Ajka, Hungary. *Journal of Geochemical Exploration*

IF (5 year): 2.828

6. Felhasznált irodalom

- Duong, T. T T. and Lee, B. K. (2009) Partitioning and mobility behavior of metals in road dusts from national-scale Industrial areas in Korea. *Atmospheric Environment*, 43, 3502–3509.
- Gajzágó, A. (1962) A salgótarjáni iparvidék. *Nógrád Megyei Munkásmozgalmi Múzeum, Salgótarján, (In Hungarian)* 286.
- Gosar, M., Šajn, R., Biester, H. (2006) Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia). *Science of the Total Environment*, 369, 150–162.
- Guibas, L. and Stolfi, J. (1985) Primitives for the manipulation of general subdivisions and the computation of Voronoi diagrams. *ACM Trans. Graph.*, 4, 74–123.
- Kozma, K. (1996) Az Ajkai Erőmű Története. *Bakonyi Erőmű Rt, (In Hungarian)* 399.
- Lyons, W. B. and Harmon, R. S. (2012) Why urban geochemistry? *Elements*, 8, 417–422.
- Manolopoulou, M. and Papastefanou, C. (1992) Behavior of natural radionuclides in lignites and fly ashes. *Journal of Environmental Radioactivity*, 16, 261–271.
- Pearson, K. (1896) Mathematical contributions to the theory of evolution, III: Regression, heredity and pan-mixia. *Philosophical Transactions of the Royal Society London*, (A) 187, 253–318.
- Somlai, J. Jobbágy, V. Németh, Cs. Gorjánác, Z. Kávási, N. Kovács, T. (2006) Radiation dose from coal slag used as building material in the Transdanubian Region of Hungary. *Radiation Protection Dosimetry*, 118, 82–87.
- Tukey, J.W. Exploratory Data Analysis. (1977) *Addison-Wesley. Boston*, ISBN-10: 0201076160, ISBN-13: 978-0201076165.

7. Köszönetnyilvánítás

Első sorban szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek Szabó Csabának és konzulenseimnek Kis Zoltánnak, Jordán Győzőnek és Jörg Matschullatnak. Köszönettel tartozom az összes ház lakójának, ahonnan építőanyag, vagy padláspor mintát gyűjtöttem. Hálával tartozom a Litoszféra Fluidum Kutatólaboratórium korábbi és jelenlegi indoor tagjainak, Paul Thatcher-nek az angol nyelvi lektorálásért és minden egyes kollégának, akivel a kutatás során valaha együtt dolgoztam. Köszönöm a családomnak és barátaimnak, hogy velem vannak.